Article principal
de la

THESE DE DOCTORAT ES SCIENCES PHYSIQUES

soutenue le 6 octobre 1967

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BESANÇON

par

Madeleine TISSERAND

Ingénieur Chimiste I. C. B.
Licenciée ès-Sciences
Maître Assistant à la Faculté des Sciences de Besançon

Contribution à l'étude de la transposition des groupements aroyloxy des esters benzoïques de l'alcool allylique au cours de leur action sur les complexes iodoargento benzoïques

---

Cette thèse a été enregistrée au Centre National de la Recherche Scientifique
sous le n° AO : 1790

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Annales Scientifiques de l'Université de Besançon 3e série - Chimie - Fascicule 6 - 1968

Madeleine TISSERAND

Ingénieur Chimiste I. C. B.

Licenciée ès Sciences

Maître Assistant à la Faculté des Sciences de Besançon

✶

Contribution à l'étude de la transposition des groupements aroyloxy des esters benzoïques de l'alcool allylique au cours de leur action sur les complexes iodo-argentobenzoïques

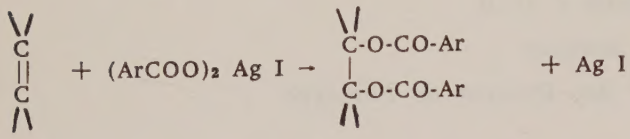
THÈSE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES soutenue le 6 octobre 1967
A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE BESANÇON

✶

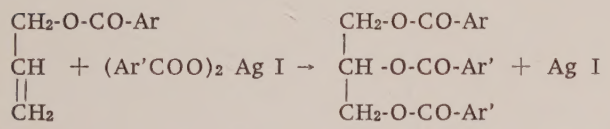
Cette thèse a été enregistrée au Centre National de la Recherche Scientifique sous le N° A. O. 1790.

INTRODUCTION

L'action des complexes iodoargento benzoïques sur les composés éthyléniques fut spécialement étudiée par PREVOST et ses collaborateurs (1.2.3.4.5.6.7.). Elle permet d'obtenir des α-diesters suivant la réaction :

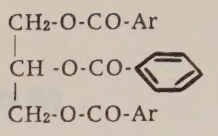


Sur les esters allyliques l'action des complexes devrait conduire à l'obtention de triesters dissymétriques tels que :



MOSKOVITZ (8) et JUNG (9) ont préparé par cette méthode quelques triesters du glycérol à partir du benzoate d'allyle.

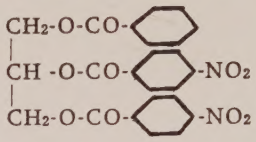
Or, la comparaison des points de fusion de certains de ces tiresters avec d'autres, préparés par FISCHER (10), semble montrer que l'action des complexes sur le benzoate d'allyle conduit, contre toute attente, aux triesters symétriques :



MOSKOVITZ et JUNG ont, en effet, obtenu par cette méthode par action du complexe iodoargento nitro-4 benzoïque sur le benzoate d'allyle, le benzoyloxy bis(nitro-4 benzoyloxy) propane fondant à 152°.

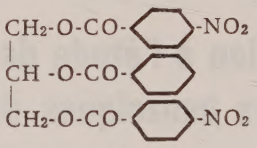
Or, FISCHER dans un important travail sur les triesters du glycérol (10) a préparé les deux isomères de position correspondants :

1) L'UN DISSYMETRIQUE :



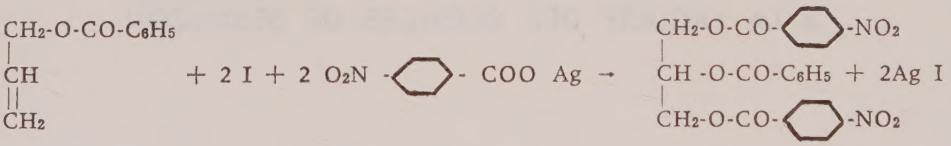
F : 122°

2) L'AUTRE SYMETRIQUE :



F : 152°

Il semble donc que MOSKOVITZ et JUNG aient obtenu le triester symétrique. Il y aurait eu transposition du groupement benzoyloxy du benzoate d'allyle au cours de la réaction de PREVOST suivant le schéma :



Ce travail a été entrepris dans le but de faire une étude plus approfondie de cette transposition.

CE TRAVAIL SE DIVISE EN QUATRE PARTIES :

— *la première nous apportera la preuve de la transposition dans le cas particulier de l'action des complexes iodoarento benzoïques sur le benzoate d'allyle ;*

— *la deuxième nous permettra de constater que les triesters isolés ne sont pas systématiquement symétriques, quels que soient les esters allyliques et les sels d'argent mis en œuvre, et qu'il est même probable que, dans tous les cas, les deux isomères symétriques et dissymétriques se forment conjointement ;*

— *dans la troisième, nous chercherons à déterminer le moment où a lieu la transposition au cours de la réaction ;*

— *enfin, dans la quatrième, nous proposerons un mécanisme réactionnel susceptible d'expliquer les phénomènes observés.*

PREMIÈRE PARTIE

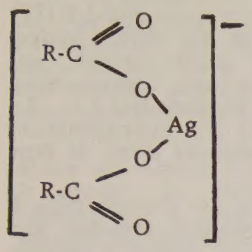
Afin de confirmer l'hypothèse de la transposition, il suffit d'établir sans ambiguïté la structure symétrique des triesters obtenus par la méthode de PREVOST.

Dans ce but, nous avons comparé une série de triesters préparés par action des complexes iodoargento benzoïques sur le benzoate d'allyle et de structure incertaine, avec deux séries d'autres triesters isomères de structure certaine, les uns symétriques, les autres dissymétriques.

La comparaison des points de fusion nous permettra d'attribuer l'une ou l'autre de ces deux structures aux triesters étudiés (11).

A. — Préparation des triesters par action des complexes sur le benzoate d'allyle.

Nous rappellerons que d'après PREVOST (4) ces complexes ont la structure suivante :



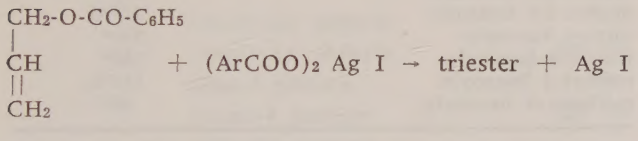
I+ ou $[(R\text{-}COO)_2\ Ag]^-$ I+

l'argent serait dicoordiné et l'iode aurait un caractère fortement cationique. Cependant, pour simplifier, on écrit généralement $(R\text{-}COO)_2$ Ag I.

Ces complexes sont préparés (5) en milieu benzénique anhydre par action d'une molécule d'iode, sur 2 molécules de sel d'argent d'un acide organique carboxylique.

$$2\ ArCOO\ Ag + I_2 \rightarrow (ArCOO)_2\ Ag\ I + Ag\ I$$

Sans isoler le complexe ainsi formé, on introduit le dérivé éthylénique et il se forme l'α-diester cherché.



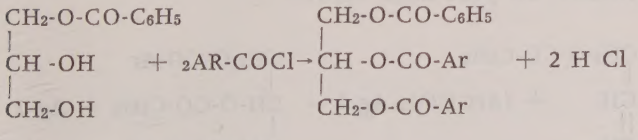
Avec des sels d'argent d'acides benzoïques différemment substitués on obtient une série de triesters dont les points de fusion sont donnés dans le tableau 1 ainsi que les rendements calculés par rapport au benzoate d'allyle.

TABLEAU 1

Sels d'argent	F du triester obtenu	Rendement %
dinitro-3,5 benzoate	172°	85 %
dinitro-2,4 benzoate	117°5	83 %
nitro-4 benzoate	153°	79 %
bromo-4 benzoate	158°	67 %
méthyl-4 benzoate	114°5	39 %
méthoxy-4 benzoate	91°	19 %

B. — Préparation des triesters dissymétriques de référence.

Ils sont préparés par action de 2 molécules de chlorure d'acide Ar-COCl sur une molécule de benzoyloxy-1 propanediol-2,3 en présence de pyridine à une température voisine de 0°.



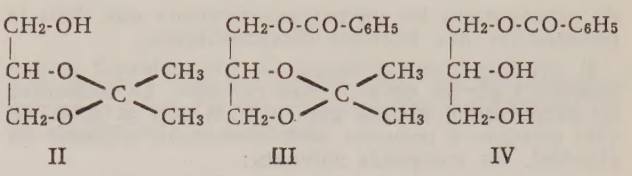
Ar étant successivement un groupement : dinitro-3,5 ; dinitro-2,4 ; nitro-4 ; bromo-4 ; méthyl-4 ; méthoxy-4 phényle.

Le point délicat est ici l'obtention du benzoyloxy-1 propanediol-2,3 à l'état pur et de structure certaine. La technique utilisée par FISCHER (10) en partant du glycérol consiste à préparer successivement :

— l'isopropylidènedioxy-2,3 propanol (II),

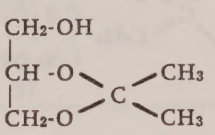
— le benzoyloxy-1 isopropylidènedioxy-2,3 propane (III),

— et enfin, par hydrolyse, le benzoyloxy-1 propanediol-2,3 (IV).

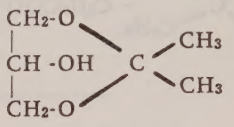


II III IV

Au cours de cette série de synthèses la seule difficulté est la préparation de l'isopropylidènedioxy-2,3 propanol-1. Il s'obtient en effet par action d'une mole d'acétone sur une mole de glycérol en présence d'acide chlorhydrique comme catalyseur et de sulfate de sodium comme agent de deshydratation. Mais la réaction peut conduire à deux acétals cycliques isomères.



Structure 1-3



Structure 1-2

La littérature (12-13-14) apporte la preuve de la structure 1-2 de l'isomère obtenu $Eb_{14} = 83°$.

On peut donc préparer successivement, par action d'une mole de chlorure de benzoyle sur cet isomère le benzoyloxy-1 isopropylidènedioxy-2,3 propane (III) ($Eb_{19} = 174\text{-}175°$) puis par hydrolyse acide (HCl dilué) de ce dernier le benzoyloxy-1 propanediol-2,3 (IV) ($F = 36°$).

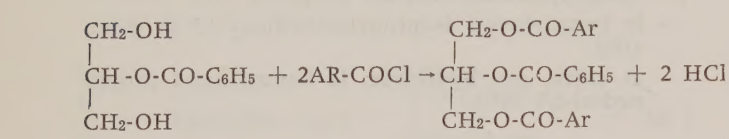
L'action de différents chlorures d'acide sur celui-ci conduit ensuite aux triesters dissymétriques du propanetriol souhaités, dont les points de fusion sont indiqués dans le tableau 2.

TABLEAU 2

Chlorure d'acide	F du triester dissymétrique
dinitro-3,5 benzoyle	136°
dinitro-2,4 benzoyle	127°
nitro-4 benzoyle	120°
bromo-4 benzoyle	92°5
méthyl-4 benzoyle	67°
méthoxy-4 benzoyle	70°

C. — Préparation des triesters symétriques de référence.

Ils sont préparés par action de 2 molécules de chlorure d'acide ArCOCl sur une molécule de benzoyloxy-2 propanediol-1,3 en présence de pyridine à une température voisine de 0°.



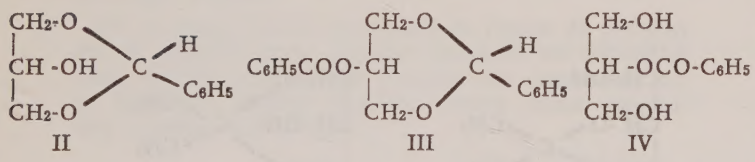
Ar représentant les mêmes groupements que dans la préparation des triesters dissymétriques.

Il est important d'obtenir le benzoyloxy-2 propanediol-1,3 pur et de structure certaine. La technique de préparation utilisée par BERGMANN et CARTER (19) consiste à préparer successivement, à partir du glycérol, les composés suivants :

— le benzylidènedioxy-1,3 propanol-2 (II),

— le benzoyloxy-2 benzylidènedioxy-1,3 propane (III),

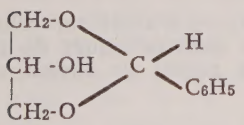
— et, enfin, le benzoyloxy-2 propanediol-1,3 (IV) obtenu par hydrogénation catalytique du cétal (III).



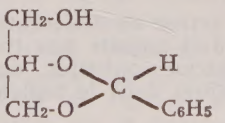
II III IV

Le benzylidènedioxy-1,3 propanol-2 se prépare suivant la méthode d'IRWINE, MAC DONALD et SOUTAR (12) par condensation de l'aldéhyde benzoïque sur le glycérol, et se présente sous forme cristalline F = 82-83°.

En fait, on obtient une huile Eb_4 = 140-150°, constituée par un mélange des deux isomères :



isomère 1-3



isomère 1 - 2

HILL WHELLEN et HIBBERT (13) ont déterminé les conditions de séparation des 2 isomères et ont apporté la preuve que l'isomère fondant à 83° avait la structure 1-3. Plus tard, VERKADE et VAN ROON (14) ont montré la structure trans de cet isomère et l'existence d'un autre isomère 1-3 de structure cis. Celui-ci fond à 64°.

Le benzoyloxy-2 benzylidènedioxy-1,3 propane (III) est obtenu par action d'une mole de chlorure de benzoyle en présence de pyridine à une température voisine de 0° sur une mole de benzylidènedioxy-1,3 propanol-2.

C'est un composé cristallin. F = 103-103°5.

La préparation du benzoyloxy-2 propanediol-1,3 (IV) se fait par hydrogénolyse du cétal. En effet, l'hydrolyse par l'acide chlorhydrique dilué s'avère, ici, impraticable car elle conduit à une transposition importante en benzoyloxy-1 propanediol-2,3. La rupture du cycle du cétal se fait par hydrogénation catalytique en présence d'un catalyseur doux, le noir de palladium (15).

La réaction est quantitative, et on obtient déjà à la première cristallisation un produit presque pur F = 71°5. Une seule recristallisation permet d'obtenir le produit pur F = 72°5.

L'action des différents chlorures d'acide sur le benzoyloxy-2 propanediol-1,3 permet la préparation des triesters symétriques du propanetriol. On obtient ainsi une série de triesters dont les points de fusion sont indiqués dans le tableau suivant :

TABLEAU 3

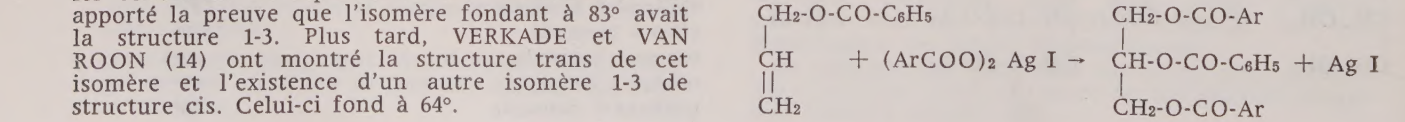
Chlorure d'acide	F des triesters symétriques
dinitro-3,5 benzoyle	171°
dinitro-2,4 benzoyle	117°5
nitro-4 benzoyle	150°
bromo-4 benzoyle	158°
méthyl-4 benzoyle	114°5
méthoxy-4 benzoyle	90°

Si nous regroupons les résultats obtenus par ces trois méthodes de préparation des triesters du glycérol, nous constatons que la méthode de PREVOST conduit, d'une façon évidente, à l'obtention du triester symétrique (le point de fusion des mélanges de triesters à même point de fusion ne présente aucune dépression).

TABLEAU 4

F du triester dissymétrique	F du triester symétrique	F du triester selon Prévost
136°	171°	172°
127°	117°5	117°5
120°	150°	153°
92°5	158°	158°
67°	114°5	114°5
70°	90°	91°

Il y a donc eu, au cours de cette réaction, transposition du groupement benzoyloxy du benzoate d'allyle de 1 en 2 pour tous les triesters isolés. Pour les cas étudiés, on peut donc écrire :



Etude des spectres I.R. des isomères symétriques et dissymétriques.

Au cours d'une étude sur la migration des groupements acylés dans les dérivés de glycérol, HOEFNAGEL, VAN VEEN et VERKADE (16) notent au sujet de l'acétyloxy-1 bis-(stéaryloxy)-2,3 propane et de l'acétyloxy-2 bis-(stéaryloxy)-1,3 propane, que ces deux triglycérides, tout en présentant des spectres très voisins, peuvent cependant être différenciés par leurs spectres I.R.

« La plus importante différence est la présence d'une absorption modérement forte à 1051 cm^{-1} dans le spectre du distéaryl α-acétyglycérol alors que l'absorption à cette fréquence est absente dans le spectre du distéaryl β-acétyl glycérol. »

Il nous a paru intéressant d'étudier les spectres I.R. des triesters que nous avions préparés, afin de vérifier si la bande d'absorption à 1051 cm^{-1} était spécifique des triesters dissymétriques. En fait, nous ne l'avons pas constaté mais nous avons pu noter d'autres différences dans la comparaison des spectres; les plus caractéristiques se situent dans les régions comprises entre 500 et 600 cm^{-1} et entre 950 et 970 cm^{-1} où les isomères symétriques présentent des bandes quelquefois importantes, *alors que les isomères dissymétriques n'absorbent pas, ou peu, dans ces régions.*

Nous avons noté dans le tableau 5 ces bandes spécifiques pour les isomères symétriques du type:

$$\begin{array}{l} CH_2\text{-}O\text{-}CO\text{-}Ar \\ | \\ CH\text{-}O\text{-}CO\text{-}C_6H_5 \\ | \\ CH_2\text{-}O\text{-}CO\text{-}Ar \end{array}$$

Les spectres sont enregistrés avec un spectromètre Beckman I.R.9. La concentration des échantillons est de l'ordre de 5 ‰ dans KBr.

TABLEAU 5

Ar	Bandes d'absorption spécifiques entre 500 et 600 cm^{-1}		entre 950 et 970 cm^{-1}
dinitro-3,5 phényle		569 (f)	
dinitro-2,4 phényle	535 (f)	550 (f)	969 m
nitro-4 phényle		566 (m)	962 m
bromo-4 phényle	520 (f)	562 (F)	965 m
méthyl-4 phényle		556 (F)	958 m
méthoxy-4 phényle	521 (f)	566 (F)	971 m

L'intensité relative des bandes est représentée par: f = faible; m = moyenne; F = forte.

Nous avons étudié, parallèlement à ceux-ci, les spectres I.R. de deux triesters, le tris-nitro-4 benzoyloxy propane et le tris-benzoyloxy propane. Nous avons constaté la présence de ces mêmes bandes pour:

le tris-nitro-4 benzoyloxy propane à: 565 cm^{-1} et 960 cm^{-1}.

le tris-benzoyloxy propane à: 560 cm^{-1} et 962 cm^{-1}.

Cette étude montre que les bandes observées dans ces deux régions du spectre semblent caractéristiques des isomères symétriques étudiés, à une exception près, celle du bis-dinitro-3,5 benzoyloxy-1,3 benzoyloxy-2 propane, pour lequel la bande située vers 960 cm^{-1} est absente. Cette bande semblait donc caractéristique des substitutions en para des noyaux benzéniques des groupements benzoyloxy-1,3 du propane; mais, le fait qu'elle soit présente dans le spectre du tris-benzoyloxy propane nous oblige à abandonner cette hypothèse.

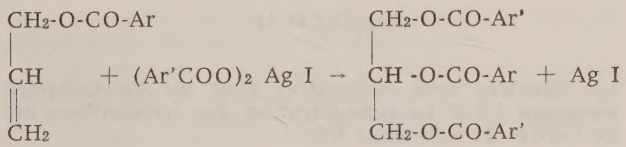
Il est donc présomptueux, d'après ces simples mesures, de considérer comme tout à fait spécifique des isomères symétriques l'apparition de ces bandes, toutefois il semble probable qu'elles soient en rapport étroit avec la symétrie des molécules.

DEUXIÈME PARTIE

La transposition prouvée, il paraît utile de poursuivre cette étude en cherchant à établir, d'une part, s'il y a possibilité d'une généralisation et, d'autre part, quels sont les facteurs pouvant avoir une influence sur elle.

Tout d'abord: cette transposition est-elle susceptible de généralisation ?

Pour qu'elle le soit, il faut que, dans la réaction générale suivante, elle puisse être observée dans tous les cas quels que soient Ar (groupement aryle de l'ester allylique) et Ar' (groupement aryle du sel d'Ag) (17).



DANS UNE PREMIERE SERIE D'EXPERIENCES, nous avons étudié l'influence du groupement Ar, en faisant réagir sur un même sel d'argent (le benzoate) des esters benzoïques de l'alcool allylique différemment substitués, Ar étant successivement un groupement dinitro-3,5, dinitro-2,4, méthyl-4, bromo-4, méthoxy-4 phényle.

Les triesters ainsi obtenus présentent les points de fusion indiqués ci-dessous:

TABLEAU 6

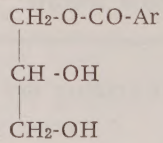
Ar	Sel d'Ag	F du triester	Rt %
dinitro-3,5 phényle	benzoate	104°	31 %
dinitro-2,4 phényle	benzoate	n'a pas cristallisé	
nitro-4 phényle	benzoate	F_1) 113°	9 %
		F_2) 82°	9 %
bromo-4 phényle	benzoate	108°	65 %
méthyl-4 phényle	benzoate	96-97°	35 %
méthoxy-4 phényle	benzoate	92°	16 %

Remarques :

1) Il est à noter que tous ces triesters cristallisent difficilement. Pour obtenir quelques germes, il a fallu soumettre l'huile isolée dans la réaction à un séjour prolongé à la glacière.
2) Dans le cas du nitro-4 benzoate d'allyle, l'huile obtenue a été spécialement récalcitrante à la cristallisation. Mais, dans ce cas, on a pu isoler deux produits parfaitement cristallins F = 113° et F = 81°, en très faible quantité il est vrai. Au lieu de 11 g de triester prévus, nous n'avons pu isoler que 1 g de chacun des deux produits cristallins. Ceux-ci, soumis à l'analyse, répondent à la même formule brute : $C_{24}H_{19}O_8N$. La littérature fait mention de deux triesters du glycérol répondant à cette même formule, l'un symétrique F = 83°, l'autre dissymétrique F = 113° ; nous pensons donc avoir, dans ce cas, formation des deux isomères en même temps.

Comme nous l'avions fait au cours de la première partie de ce travail, nous avons préparé parallèlement à ceux-ci les triesters de référence dissymétriques par la méthode de FISCHER (10).

L'action des différents chlorures d'acide sur l'isopropylidènedioxy-2,3 propanol-1 puis l'hydrolyse acide des cétals obtenus, conduit aux α-glycols différemment substitués de structure suivante:



Pour les différentes valeurs de Ar, les constantes des α-glycols sont les suivantes:

TABLEAU 7

Ar	F ou Eb
dinitro-3,5 phényle	F : 116°
dinitro-2,4 phényle	F : 106°
nitro-4 phényle	F : 103°
bromo-4 phényle	F : 65°-66°
méthyl-4 phényle	Eb_4 : 180°
méthoxy-4 phényle	F : 84°-85°

L'action du chlorure de benzoyle sur ces monoesters conduit aux triesters dissymétriques cherchés dont les points de fusion sont indiqués ci-dessous:

TABLEAU 8

Ar	Chlorure d'acide	F du triester dissymétrique
dinitro-3,5 phényle	chlorure de benzoyle	103°
dinitro-2,4 phényle	»	116°
nitro-4 phényle	»	113°
bromo-4 phényle	»	108°
méthyl-4 phényle	»	74°
méthoxy-4 phényle	»	110°

La comparaison des points de fusion des triesters obtenus par ces deux méthodes montre que celles-ci ne conduisent pas toujours aux mêmes triesters.

TABLEAU 9

Ar	F du triester méthode de Prévost	F du triester dissymétrique méthode de Fischer
dinitro-3,5 phényle	104°	103°
dinitro-2,4 phényle	huile incristallisable	116°
nitro-4 phényle	113°	113°
	82°	
bromo-4 phényle	108°	108°
méthyl-4 phényle	97° (*)	74°
méthoxy-4 phényle	92° (*)	110°

— Si l'on fait abstraction du nitro-4 benzoate d'allyle qui, nous l'avons vu, donne naissance aux deux isomères en même temps, le dinitro-3,5 benzoate d'allyle et le bromo-4 benzoate d'allyle conduisent à des esters dissymétriques F = 104° et F = 108°, et ne donnent pas lieu à la transposition.

— Par contre, le méthyl-4 et le méthoxy-4 benzoate d'allyle semblent bien conduire aux triesters symétriques.

Pour obtenir confirmation de la structure symétrique de ces derniers ((*) du tableau n° 9), nous les avons préparés par la méthode de BERGMANN décrite au chapitre I (page 8) à partir du benzylidène-1,3 glycérol.

L'action des chlorures d'acides (chlorures de méthyl-4 et méthoxy-4 benzoyle) conduit aux benzoyloxy-2 benzylidènedioxy-1,3 propane correspondants :

— le (méthyl-4 benzoyloxy)-2 benzylidènedioxy-1,3 propane F = 124°.

— le (méthoxy-4 benzoyloxy)-2 benzylidènedioxy-1,3 propane F = 71°.

Une hydrogénation catalytique au noir de palladium provoque la rupture du cétal et permet l'obtention des monoesters du glycérol suivants :

— le (méthyl-4 benzoyloxy)-2 propanediol-1,3 F = 96°.

— le (méthoxy-4 benzoyloxy)-2 propanediol-1,3 F = 78°.

Ces monoesters condensés avec le chlorure de benzoyle conduisent aux triesters symétriques correspondants :

— le (méthyl-4 benzoyloxy)-2 bis(benzoyloxy)-1,3 propane F = 94°.

— le (méthoxy-4 benzoyloxy)-2 bis(benzoyloxy)-1,3 propane F = 92°.

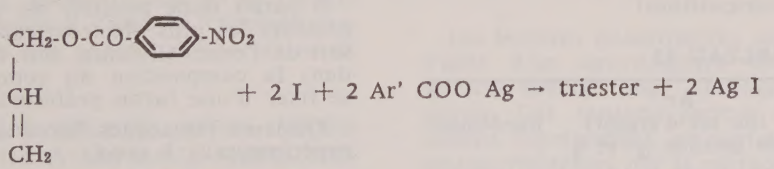
Ces triesters sont identiques à ceux obtenus par la méthode de PREVOST : ils ont même point de fusion et le point de fusion des mélanges ne présente pas d'abaissement.

Un tableau récapitulatif des points de fusion des différents triesters ayant mêmes groupements Ar et Ar' (Ar' étant un phényle) permet de résumer les transpositions observées :

TABLEAU 10

Ar	F du triester méthode Prévost	F du triester dissymétrique méthode Fischer	F du triester symétrique méthode Bergmann	Conclusion
dinitro-3,5 phényle	104°	103°		pas de transposition
dinitro-2,4 phényle	incristallisable	116°		
nitro-4 phényle	82° / 113°	113°	83°	transposition partielle
bromo-4 phényle	108°	108°		pas de transposition
méthyl-4 phényle	96°	74°	94°	transposition
méthoxy-4 phényle	92°	110°	92°	transposition

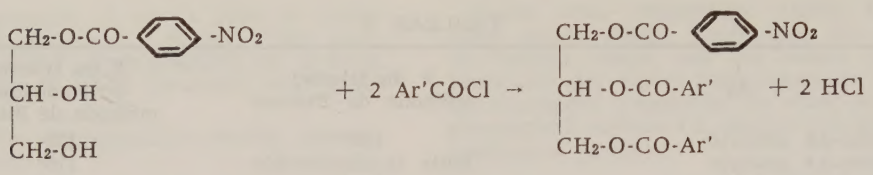
DANS UNE DEUXIEME SERIE D'EXPERIENCES, nous avons étudié l'influence du groupement Ar' en faisant réagir, selon la réaction générale sur le même ester allylique (en l'occurence, le nitro-4 benzoate d'allyle) différents complexes benzoïques :



Ar' représentant successivement les groupements dinitro-3,5, dinitro-2,4, méthyl-4, bromo-4, méthoxy-4 phényle et phényle.

La technique habituelle de préparation des triesters du glycérol par la méthode de PREVOST conduit aux triesters dont les points de fusion sont indiqués dans le tableau 11.

Quant aux triesters dissymétriques, servant de référence, préparés par la méthode de FISCHER (10) à partir du (nitro-4 benzoyloxy)-1 propanediol-2,3 selon :



leurs points de fusion sont aussi indiqués dans le même tableau 11.

Donc pour Ar = groupement nitro-4 phényle, nous avons :

TABLEAU 11

Ar	F du triester méthode Prévost	F du triester dissymétrique méthode Fischer	Conclusions
dinitro-3,5 phényle	150°	170°	transposition
dinitro-2,4 phényle	180°	156°	transposition
phényle	82° / 113°	112°	transposition partielle
bromo-4 phényle	huile	143°	?
méthyl-4 phényle	huile	106°5	?
méthoxy-4 phényle	huile	huile	?

La comparaison des points de fusion des triesters obtenus par ces deux méthodes nous permet de constater que le groupement nitro-4 benzoyloxy de l'ester allylique subit la transposition lorsque les sels d'argent mis en œuvre, pour préparer les complexes, sont les dinitro-3,5 dinitro-2,4 benzoate d'argent et le benzoate d'argent (partiellement pour ce dernier). L'action des complexes méthyl-4, bromo-4, et méthoxy-4 ne peut être appréciée puisque nous n'avons pu obtenir les triesters cristallisés correspondants.

De ces deux séries d'expériences, il ressort que, dans la réaction générale de l'action des complexes sur différents benzoates d'allyle, la transposition n'est pas observée dans tous les cas : on obtient tantôt des triesters dissymétriques sans transposition, tantôt des triesters symétriques, après transposition.

De plus, il semble que la nature du groupement aroylé de l'ester allylique n'est pas sans influence sur la transposition. En effet, si nous classons les triesters obtenus en deux groupes selon leur structure (symétrique ou dissymétrique) et si nous notons, pour chacun d'eux, la position et la nature des groupements Ar et Ar', nous obtenons la classification suivante :

Triesters dissymétriques

(donc obtenus sans transposition)

TABLEAU 12

Ar (de l'ester allylique) en position α	Ar' (du sel d'argent) en position α' et β	Rendement
dinitro-3,5 phényle	phényle	31 %
nitro-4 phényle	phényle	9 %
bromo-4 phényle	phényle	65 %

Triesters symétriques

(donc obtenus après transposition)

TABLEAU 13

Ar (de l'ester allylique) en position β	Ar' (du sel d'argent) en position α et α'	Rendement
nitro-4 phényle	dinitro-3,5 phényle	35 %
nitro-4 phényle	dinitro-2,4 phényle	30 %
phényle	dinitro-3,5 phényle	85 %
phényle	dinitro-24 phényle	83 %
phényle	nitro-4 phényle	79 %
phényle	bromo-4 phényle	69 %
méthyl-4 phényle	phényle	**35 %**
méthoxy-4 phényle	phényle	76 %
phényle (*)	méthoxy-4 phényle	19 %
phényle (*)	méthyl-4 phényle	35 %

A deux exceptions près (marqués d'un astérisque) on constate une transposition du groupement Ar de l'ester allylique lorsqu'il présente une électroattractivité plus faible que celle du groupement Ar' du sel d'argent, tableau 13, et réciproquement la transposition semble ne pas avoir lieu lorsque le groupement Ar a une électroattractivité plus forte que Ar', tableau 12.

Il paraît donc possible de conclure que les groupements les plus électroattractifs, qu'ils proviennent soit de l'ester allylique, soit du sel d'argent entrant dans la composition du complexe, ont tendance à se fixer d'une façon préférentielle en α.

Plusieurs remarques faites au cours de cette partie expérimentale, à savoir :

1 - L'obtention simultanée de deux triesters isomères cristallisés dans une même réaction (cas du complexe iodoargento benzoïque sur le nitro-4 benzoate d'allyle).

2 - Les faibles quantités de triesters isolés dans certains cas.

3 - Le peu d'aptitude à la cristallisation de presque tous ces triesters.

4 - L'impossibilité d'obtenir, à l'état solide, les triesters résultant de l'action des complexes iodoargento : méthyl-4, méthoxy-4 et bromo-4 benzoïques sur le nitro-4 benzoate d'allyle,

nous ont conduit à penser qu'il n'était pas impossible que, dans toutes les réactions étudiées, les deux triesters isomères se forment conjointement et que l'isomère non isolé reste dans les solutions mères de la réaction.

L'analyse chromatographique sur couches minces nous a permis de vérifier l'exactitude de cette supposition.

Etude chromatographique des produits de la réaction.

Cette étude n'a été faite que pour les triesters préparés dans la série du benzoate d'allyle (18).

La chromatographie qui est habituellement une technique rapide et simple lorsqu'il s'agit de séparer des corps à fonctions ou à poids moléculaires différents, s'est révélée, ici, fort délicate et longue parce que nous avions à étudier la séparation d'isomères de position, donc de même poids moléculaire et aussi de mêmes fonctions. De plus, les conditions de séparation trouvées, pour un couple d'isomères, étaient rarement valables pour les autres.

Nous avons utilisé, comme triesters de référence, les triesters préparés par la méthode de FISCHER (page 25) pour les isomères dissymétriques et par la méthode de BERGMANN (page 26) pour les isomères symétriques.

Nous avons réussi à séparer (18) sur couches minces les isomères symétriques des isomères dissymétriques de composés suivants :

— bis-(dinitro-3,5 benzoyloxy) benzoyloxy propane.
— bis-(nitro-4 benzoyloxy) benzoyloxy propane.
— bis-(bromo-4 benzoyloxy) benzoyloxy propane.
— bis-(méthyl-4 benzoyloxy) benzoyloxy propane.

Nous n'avons pas trouvé de conditions expérimentales satisfaisantes pour la séparation des isomères de substitution dinitro-2,4 et méthoxy-4.

Les échantillons à étudier provenant des solutions mères de la réaction des différents complexes dinitro-3,5, nitro-4, bromo-4 et méthoxy-4 benzoïques, sur le benzoate d'allyle (après élimination du triester cristallisé) ont été soumis à l'analyse chromatographique en même temps que chacun des isomères de référence.

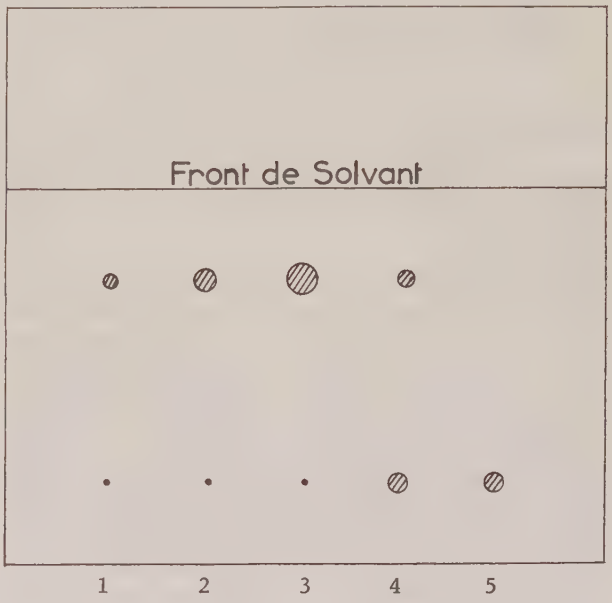
DANS TOUS LES CAS ETUDIES, NOUS AVONS NOTE LA PRESENCE DANS LES EAUX MERES DES DEUX ISOMERES SYMETRIQUES ET DISSYMETRIQUES. IL Y A DONC TOUJOURS TRANSPOSITION PARTIELLE.

A la suite de cette constatation, nous avons tenté une détermination quantitative de ces isomères par chromatographie quantitative.

Chromatographie quantitative.

Elle se pratique dans les mêmes conditions expérimentales que la chromatographie qualitative. Il suffit, de plus, de faire des prises d'essai de même volume et d'étudier en même temps, sur la même plaque, la solution inconnue étendue à un volume connu et une série de solutions étalons. On compare, ensuite, la surface des taches obtenues.

Le chromatogramme, une fois révélé, se présente par exemple de la façon suivante :



1 - solution témoin d'isomère dissymétrique de concentration C_1.

2 - solution témoin d'isomère dissymétrique de concentration C_2.

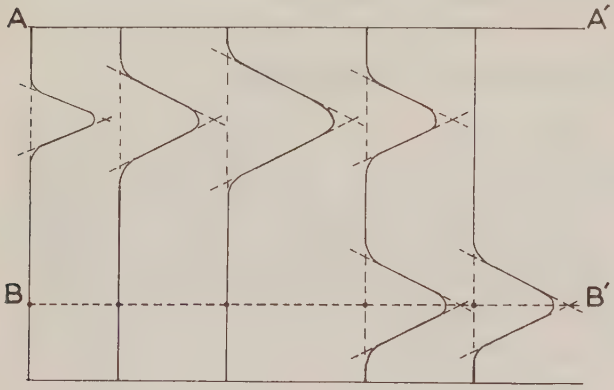
3 - solution témoin d'isomère dissymétrique de concentration C_3.

4 - solution inconnue à doser.

5 - solution témoin test d'isomère symétrique que l'on suppose, ici, non entraînée.

Les lectures quantitatives ont été faites, ensuite, à l'aide d'un densitomètre Chromoscan muni d'un additif spécial pour chromatographie sur couche mince. Cet appareil permet l'enregistrement d'une courbe représentant les variations d'intensités lumineuses réfléchies par la surface du chromatogramme. On lit celui-ci, successivement par bande, depuis le front de solvant A, jusqu'au-delà du point d'impact B, de chaque dépôt.

On obtient, ainsi, une série de courbes représentées schématiquement sur la figure suivante :



AA' : Front de Solvant
BB' : Impact du Dépôt

L'expérience faite avec les solutions étalons montre que les surfaces comprises entre les courbes et les lignes de base sont proportionnelles aux concentrations. Ces surfaces sont calculées par triangulation et permettent de représenter sur un système d'axe de coordonnées la droite :

$$\text{Concentration} = f\ (\text{surface})$$

Ces mesures quantitatives ont été effectuées pour les isomères dissymétriques et symétriques cités ci-dessus sauf pour les bis-(dinitro-3,5 benzoyloxy) benzoyloxy propane. En effet, ceux-ci sont révélés par le Rhodamine B et l'appareil lecteur utilisé n'est pas adapté à des lectures en lumière U.V. nécessaire pour ce réactif. Par contre, les résultats obtenus pour les trois autres isomères sont satisfaisants, et nous ont permis de dresser le bilan des rendements en triesters des réactions des différents complexes sur le benzoate d'allyle.

TABLEAU 14

Sels d'argent	Rendement en triester symétrique	Rendement en triester dissymétrique
dinitro-3,5 benzoate	85 %	mis en évidence mais non dosé
dinitro-2,4 benzoate	83 %	non séparé par chromatographie
nitro-4 benzoate	79 %	5 %
bromo-4 benzoate	69 %	10 %
méthyl-4 benzoate	43 %	52 %
méthoxy-4 benzoate	19 %	non séparé par chromatographie

Ces résultats montrent que pour un même ester allylique, si les rendements en triesters symétriques diminuent en même temps que l'électroattractivité des substituants du noyau benzénique des sels d'argent, par contre, les rendements en triesters dissymétriques augmentent au cours des mêmes réactions. LES RENDEMENTS SONT EN QUELQUE SORTE COMPLEMENTAIRES, et au total les complexes iodoargentobenzoïques réagissent sur le benzoate d'allyle avec un rendement toujours voisin de 80 à 90 %.

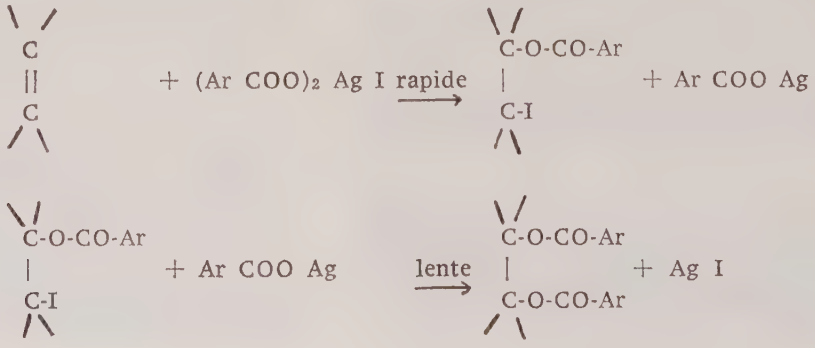
En résumé, au cours de cette deuxième partie, nous avons vérifié la présence des deux isomères symétriques et dissymétriques dans les solutions mères résultant de l'action des complexes sur le benzoate d'allyle. Il semble qu'il soit possible de généraliser ces résultats et de conclure à une transposition partielle quels que soient les esters allyliques et les sels d'argent considérés. Seul le pourcentage en isomères varie selon les cas.

Nous avons pu constater, également, que ce pourcentage était lié à l'électroattractivité relative des substituants du noyau benzénique des esters allyliques par rapport à celle des substituants des sels d'argent : une forte électroattractivité de ceux-ci par rapport aux premiers favorisant la transposition.

TROISIÈME PARTIE

Afin de déterminer à quel moment, au cours de la réaction, a lieu la transposition, nous avons cherché à isoler des produits intermédiaires et à déterminer leur structure.

PREVOST et ses collaborateurs (19), étudiant l'action des complexes sur d'autres composés éthyléniques, ont constaté la formation de monoesters iodés intermédiaires :

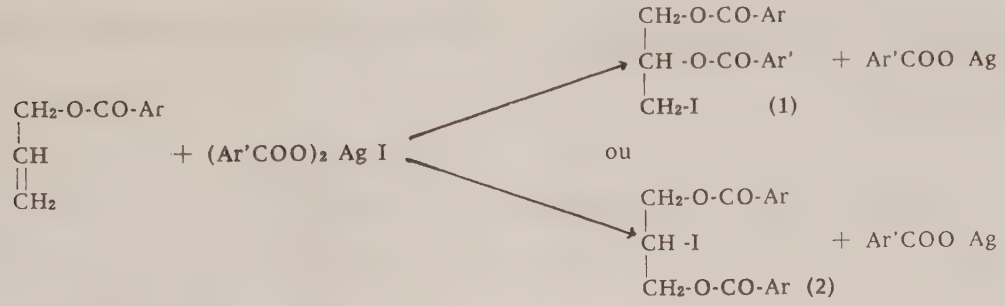


Ils notent que la séparation de l'ester iodé est possible grâce à la différence de vitesse des deux réactions : la substitution de l'halogène par le radical benzoylé étant beaucoup plus lente que la formation de l'ester iodé.

Dans le cas du benzoate d'allyle, on doit donc avoir aussi formation d'ester iodé intermédiaire et obtention du triester en deux stades.

Mais puisque nous avons constaté une transposition, celle-ci peut avoir lieu soit au cours du premier stade, soit au cours du deuxième stade de la réaction.

— Si la transposition a lieu au cours du deuxième stade, le premier se fait selon 2 réactions possibles :



— Si la transposition a lieu au cours du premier stade, il faut envisager une troisième structure possible pour l'ester iodé intermédiaire.

Donc si nous isolons les esters iodés intermédiaires et si nous déterminons leurs structures, nous pourrons savoir quand a lieu la transposition.

Obtention des esters iodés.

Nous n'avons pas pu isoler, comme l'avait indiqué PREVOST (19), l'ester iodé en cours de réaction. Sans doute dans ce cas particulier le deuxième stade est-il aussi rapide que le premier. Nous avons toujours isolé ici le triester en petites quantités.

Nous avons donc préparé les esters iodés en faisant réagir sur une mole de composés éthyléniques, une seule mole de sel d'argent et une mole d'iode. On opère dans le tétrachlorure de carbone en maintenant l'ébullition pendant 1 heure et demie avec agitation mécanique.

Dans la pratique, nous avons préparé ainsi plusieurs dérivés iodés par action :

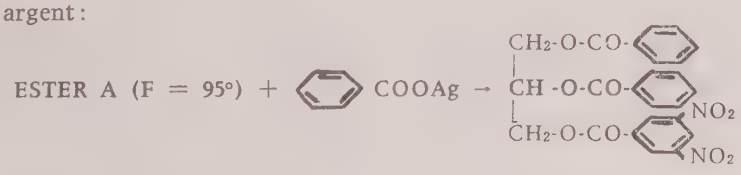
- du benzoate d'allyle sur le complexe iodoargento dinitro-3,5 benzoïque F = 95°,
- du nitro-4 benzoate d'allyle sur le complexe iodoargento dinitro-3,5 benzoïque F = 119°,
- du dinitro-3,5 benzoate d'allyle sur le complexe iodoargento benzoïque F = 135°.

Condensés avec une mole du sel d'argent approprié (deuxième stade de la réaction), on constate qu'ils conduisent aux mêmes triesters que ceux obtenus dans la réaction de formation directe des triesters.

LES ESTERS IODES, ISOLES, SEMBLENT DONC BIEN ETRE LES INTERMEDIAIRES DANS LA REACTION ETUDIEE.

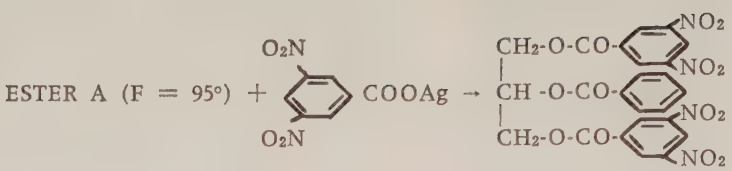
Ainsi l'ester iodé F = 95° (que nous appellerons ester A) obtenu par action du complexe iodoargento dinitro-3,5 benzoïque sur le benzoate d'allyle conduit aux réactions suivantes :

1 - avec le benzoate d'argent :



F = 102°

2 - avec le dinitro-3,5 benzoate d'argent :



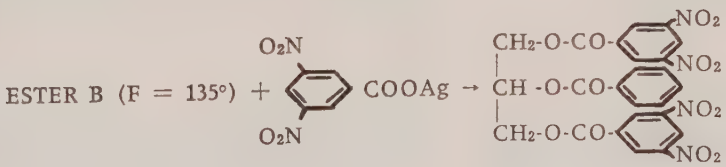
F = 169°.

et l'ester iodé F = 135° (que nous appellerons ester B) obtenu par action du complexe iodoargento benzoïque sur le dinitro-3,5 benzoate d'allyle conduit :

1 - avec le benzoate d'argent :

F = 102°.

2 - avec le dinitro-3,5 benzoate d'argent :



F = 169°.

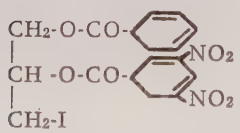
Remarque :

Pour un même sel d'argent (benzoate ou dinitro-3,5 benzoate) nous obtenons, quel que soit l'ester iodé utilisé, le même triester.

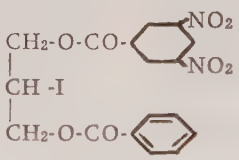
Structure des esters iodés.

Nous avons noté ci-dessus trois structures possibles pour les esters iodés intermédiaires.
Ainsi pour les esters A et B que nous mettons en œuvre pour la détermination des structures, les formules possibles sont :

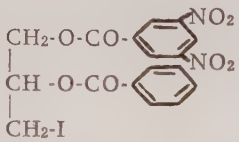
Pour A (F = 95°) :



A_1

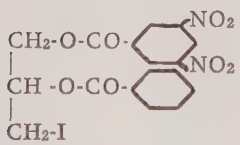


A_2

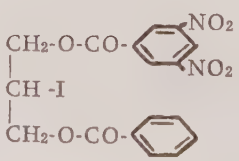


A_3

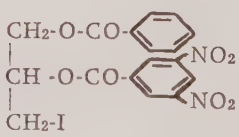
Pour B (F = 135°) :



B_1



B_2



B_3

Nous avons tenté de déterminer les structures de ces esters par voie de synthèse puis par étude spectrométrique Infra-rouge. Ces deux méthodes furent des insuccès.

Par contre, l'étude en résonance magnétique nucléaire nous a permis d'apporter une preuve plus certaine de structure.

Etude en résonance magnétique nucléaire (*).

Nous avons préparé deux esters iodés de structure connue,

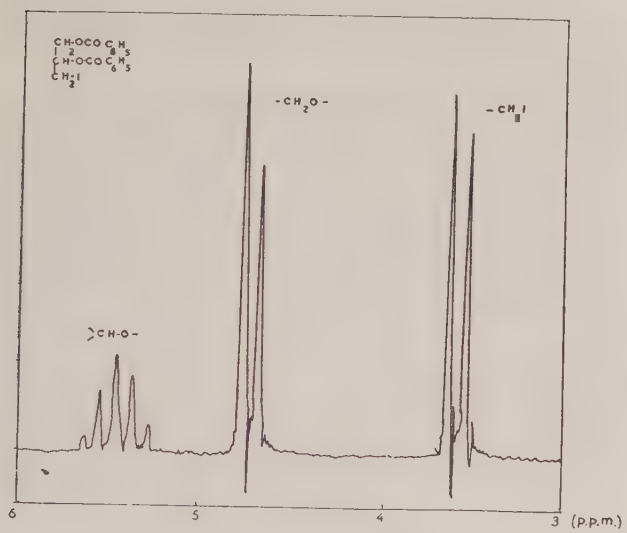
l'un α iodé: l'iodo-1 bis-benzoyloxy-2,3 propane F = 56°,

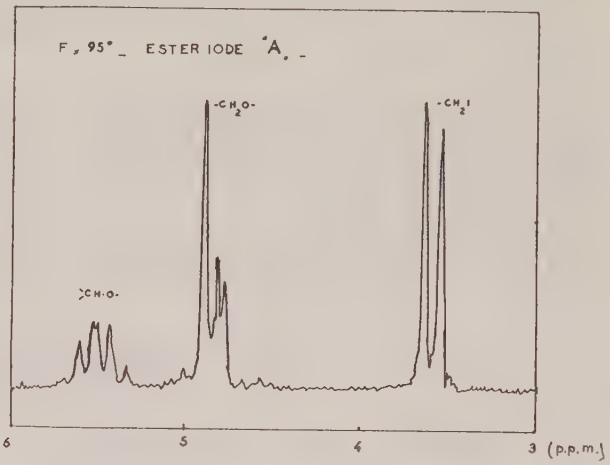
l'autre β iodé: l'iodo-2 bis-benzoyloxy-1,3 propane F = 46°,

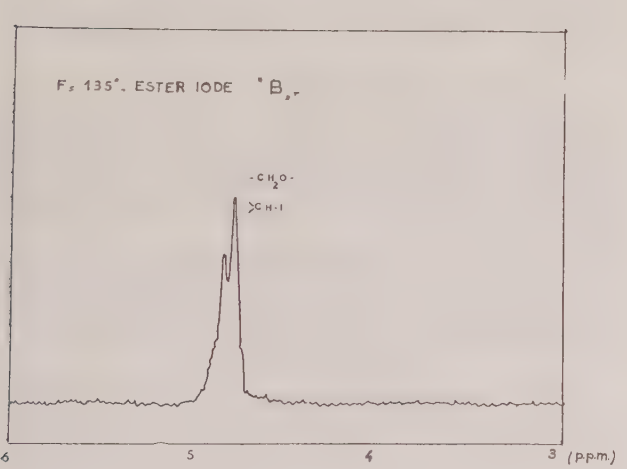
par la technique indiquée par HESSEL, VAN LOHVIZEN et VERKADE (13).

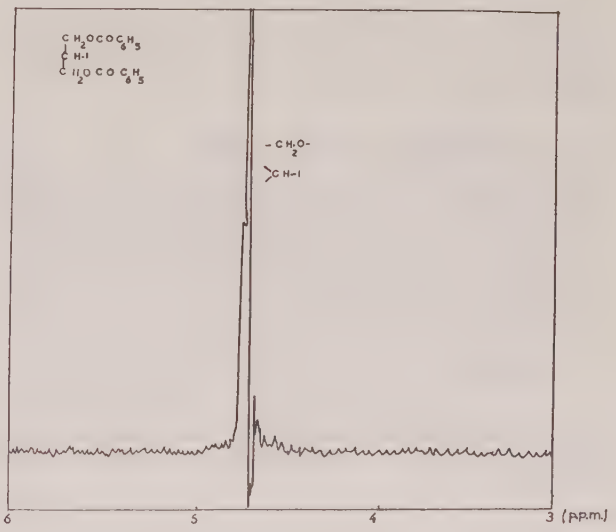
Nous avons étudié parallèlement en résonance magnétique nucléaire ces deux esters iodés et les deux esters A et B.

Nous avons représenté, ci-joint, pour chacun des composés étudiés, la région spectrale comprise entre 3 et 6 p.p.m. où l'on peut mettre en évidence les protons des différents groupements de la molécule.









La comparaison des spectres montre une analogie de structure:

1° - Entre l'iodo-1 bis(benzoyloxy)-2,3 propane et l'ester A (F = 95°). On constate la présence de 3 bandes d'absorption situées dans les régions suivantes:

δ = 3,6 p.p.m.
attribuable aux protons de - CH_2I
δ = 4,7 p.p.m.
attribuable aux protons de - CH_2O-
δ = 5,2 à 5,7 p.p.m.
attribuable au proton de - CH-O-

★ *Les spectres R. M. N. ont été enregistrés et interprétés grâce à l'amabilité de M. D. Molho : Laboratoire de M. le Professeur Mentzer, Muséum d'Histoire Naturelle de Paris.*

2° - Entre l'iodo-2 bis(benzoyloxy)-1,3 propane et l'ester B (F = 135°). On constate la présence d'un doublet vers :
δ = 4,7 p.p.m. attribuable à -CHI et à $-CH_2O-$ et surtout l'absence des bandes attribuables à $-CH_2I$ et -CHO-.

Il est donc très probable que l'ester B soit un ester β iodé, dont la formule correspond à B_2, et que l'ester A soit un ester α iodé, dont la formule peut être A_1 ou A_3.

De ces deux dernières structures, la plus pausible, d'après l'étude R.M.N., paraît être A_3 en raison de l'effet de déblindage dû aux groupements NO_2 des protons de C_1, C_2 et C_3 décroissant de C_1 à C_3.

L'étude des spectres R.M.N. nous porte donc à conclure, quant à la structure des esters iodés intermédiaires isolés :

1 - dans le cas de l'action du benzoate d'allyle sur le complexe iodoargento dinitro-3,5 benzoïque, à un ester α iodé dans lequel le groupement benzoyloxy du benzoate d'allyle aurait déjà subi la transposition : (structure A_3) ;

2 - dans le cas de l'action du dinitro-3,5 benzoate d'allyle sur le complexe iodoargento benzoïque à un ester β iodé obtenu sans transposition : (structure B_2).

Conclusion.

Si l'on admet la structure A_3 pour l'ester iodé A, il faut admettre à fortiori LA TRANSPOSITION DE GROUPEMENT AROYLOXY DE BENZOATE D'ALLYLE AU COURS DU PREMIER STADE DE LA REACTION DE PREVOST.

De plus, il faut remarquer que, pour être conforme aux résultats expérimentaux obtenus pages 33 et 34, l'action ultérieure des sels d'argent sur ces esters iodés doit se faire ensuite :

— dans le cas de l'ester A (F = 95°) sans transposition,

— dans le cas de l'ester B (F = 135°) sans transposition lorsqu'on fait agir le benzoate d'argent, et avec transposition lorsqu'on fait agir le dinitro-3,5 benzoate d'argent.

La remarque faite précédemment en conclusion du deuxième chapitre, à savoir que les groupements aroyloxy porteurs de substituants électroattractifs avaient tendance à se fixer en position α sur la chaîne carbonée, se trouve, ici, confirmée et même renforcée, puisque déjà au cours du premier stade de la réaction, le groupement benzoyloxy du benzoate d'allyle subit la transposition de 1 en 2 au profit du groupement dinitro-3,5 benzoyloxy- du sel d'argent du complexe.

QUATRIÈME PARTIE

ÉTUDES DES MÉCANISMES RÉACTIONNELS

Après avoir étudié qualitativement et quantitativement la réaction, nous avons tenté de proposer un mécanisme réactionnel susceptible d'expliquer les faits expérimentaux constatés.

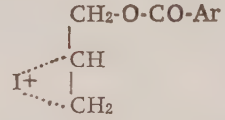
I. — Obtention des esters iodés.

Les esters sont obtenus au cours du premier stade de la réaction de PREVOST. Leur formation paraît classique. Le caractère fortement cationique de l'iode dans les complexes iodoargento benzoïques (5) permet de les assimiler à des réactifs électrophiles.

On peut donc admettre l'ionisation du complexe en deux ions :

$$(Ar'COO)_2\ Ag\ I \rightarrow [(Ar'COO)_2\ Ag]^- + I^+$$

puis l'attaque de la double liaison de l'ester allylique par l'iode I+ avec formation d'un complexe π dit « iodonium ».



Pour expliquer, ensuite, la formation des esters iodés isolés dans la partie expérimentale, il faut considérer deux cas selon les esters allyliques mis en œuvre.

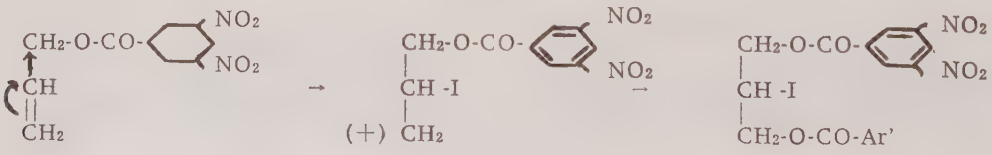
1 - Cas du dinitro-3,5 benzoate d'allyle.

Il semblerait que les groupements nitrés fortement électroattracteurs polarisent la double liaison en augmentant la densité électronique sur le carbone médian. Le complexe π évolue vers un carbocation (2) sur C_3, par fixation de l'iode I+ sur C_2. Le carbocation (2) ainsi formé tend à se stabiliser par attaque électrophile.

Or, on admet que l'anion $[(Ar'COO)_2\ Ag]^-$ provenant de l'ionisation du complexe iodoargento benzoïque est instable. Le départ de l'iode sous sa forme I+ le déstabilise et provoque sa dissociation en :

$$Ar'COO^- \text{ et } Ar'COO\ Ag$$

C'est l'anion ainsi libéré qui se fixe sur le carbocation 2 et conduit à l'ester iodé (3).



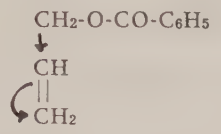
(2) (3)

L'ester isolé expérimentalement F = 135° aurait cette structure avec Ar' = phényle, d'après la spectrométrie R.M.N.

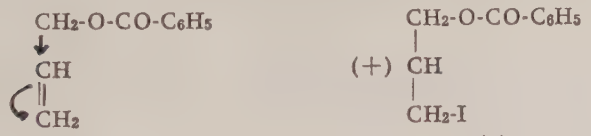
Ce mécanisme serait valable pour tous les esters benzoïques de l'alcool allylique, dans lesquels le noyau benzénique possède des substituants électro-attracteurs.

2 - Cas du benzoate d'allyle.

L'absence de substituants sur le noyau benzénique fait que la double liaison est probablement polarisée selon la règle générale applicable aux hydrocarbures éthyléniques :

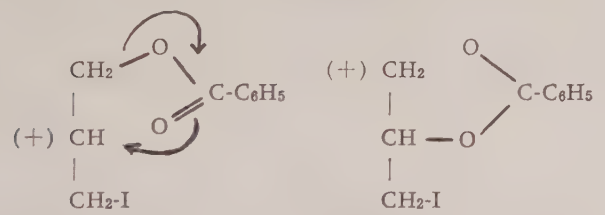


Le complexe π évolue donc sans doute, par fixation de l'iode I+ sur C_3, vers un carbocation sur C_2 (4).



(4)

Celui-ci tend à se stabiliser par attaque électrophile. Mais puisque nous avons constaté une transposition du groupement benzoyloxy du benzoate d'allyle de 1 en 2 ce n'est pas, dans ce cas, le groupement Ar'COO— provenant du sel d'argent qui le stabilise directement. Pour donner une explication de la transposition, il faut remarquer que le carbocation (4) peut être représenté par les deux formes mésomères limites suivantes :



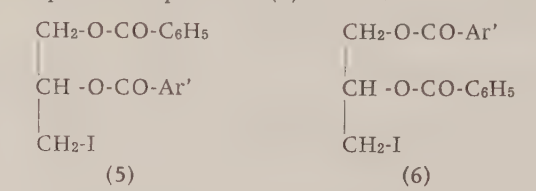
Celles-ci paraissent avoir des « poids » sensiblement égaux et il est fort probable que le carbocation se stabilise par attaque électrophile de l'anion Ar'COO— soit par le carbone C_1, soit par le carbone C_2 :

— l'attaque par le carbone C_1 conduit à l'ester iodé isolé expérimentalement F = 95° pour Ar' = dinitro-3,5 phényle ;

— l'attaque par le carbone C_2 devrait conduire à un ester iodé isomère du précédent. Dans la partie expérimentale, lors de la préparation de l'ester iodé F = 95° nous n'avons pas isolé l'ester correspondant à cette réaction ; il semble cependant fort probable qu'il se forme aussi, et qu'il reste dans les liqueurs mères.

Dans le cas du benzoate d'allyle, il n'est donc pas impossible que l'on ait, en même temps, formation des deux esters α iodés :

l'un obtenu sans transposition (5), l'autre obtenu après transposition (6) :



F = 95°.

Ce mécanisme semble aussi valable pour tous les esters benzoïques de l'alcool allylique dans lesquels la polarisation de la double liaison se fait comme il a été dit pour le benzoate d'allyle, c'est-à-dire pour les esters dont les noyaux benzéniques sont porteurs de substituants donneurs d'électrons.

II. — Obtention des triesters.

Ces triesters sont obtenus au cours du deuxième stade de la réaction de PREVOST.

Le mécanisme de formation doit expliquer, à la fois, l'obtention de triesters dissymétriques et celle de triesters symétriques.

Tout d'abord, le manque de stabilité à la lumière des esters iodés, aussi bien à l'état solide qu'en solution, nous a suggéré la possibilité d'une réaction radicalaire. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons effectué comparativement les condensations de l'ester iodé F = 95° sur le benzoate d'argent, soit en irradiant avec une source de lumière U.V., soit à l'obscurité. Les résultats obtenus montrent que l'on ne peut conclure à une réaction radicalaire. Nous avons vraisemblablement affaire à une réaction ionique.

Dans la liaison C-I, l'iode par son effet inducteur (accepteur d'électron) confère à celle-ci un caractère ionique partiel C→I. Mais l'élimination de l'iode peut se faire, ensuite, soit sous l'influence d'un réactif électrophile (attaque de l'iode) soit sous l'influence d'un réactif nucléophile (attaque du carbone appauvri en électrons).

Pour apprécier le rôle du benzoate d'argent et spécialement de l'ion Ag+ dans l'élimination de l'iode, nous avons mené parallèlement les mêmes essais, avec les sels d'argent et les sels de potassium correspondants. Les résultats obtenus sont résumés dans les tableaux suivants :

Action sur le dérivé iodé F = 95°.

TABLEAU 15

	Solvant	Conditions expérimentales	Rendement en triester
— du benzoate d'argent	Benzène	reflux : 4 heures	0
	Toluène	reflux : 4 heures	56 %
— du benzoate de potassium	Benzène	reflux : 4 heures	0
	Toluène	reflux : 4 heures	0
	Ethanol	reflux : 4 heures	0
— du dinitro-3,5 benzoate d'argent	Toluène	reflux : 6 heures	68 %
— du dinitro-3,5 benzoate de potassium	Toluène	reflux : 6 heures	0

Action sur le dérivé iodé F = 135°.

TABLEAU 16

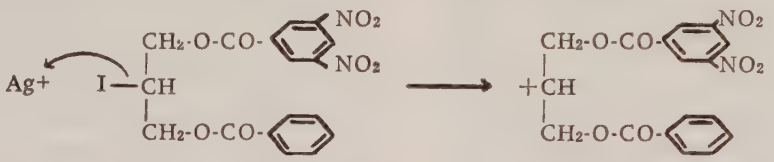
	Solvant	Conditions expérimentales	Rendement en triester
— du benzoate d'argent	Toluène	reflux : 5 heures	71 %
	Xylène	reflux : 4 heures	50 %
— du benzoate de potassium	Toluène	reflux : 5 heures	0
— du dinitro-3,5 benzoate d'argent	Toluène	reflux : 5 heures	0
— du dinitro-3,5 benzoate de potassium	Toluène	autoclave 180°	0
	Xylène	reflux : 5 heures	0

On constate, d'après ces résultats, que les sels de potassium ne réagissent pas avec les esters iodés dans les mêmes conditions opératoires que le benzoate d'argent.

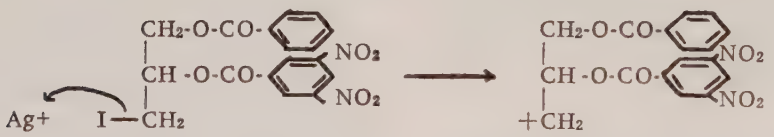
La particule active ne semble donc pas être l'anion $C_6H_5COO^-$, commun aux deux sels, mais l'ion Ag+.

A l'approche des ions Ag+ la réaction évolue vers la formation d'un carbocation sur le carbone primitivement lié à l'iode.

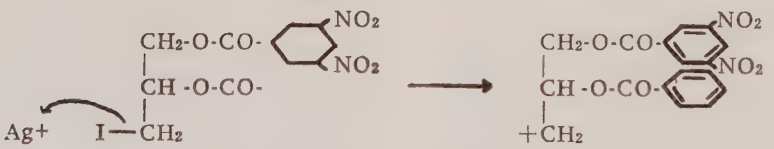
Ainsi, les différents esters iodés possibles conduisent aux carbocations suivants :



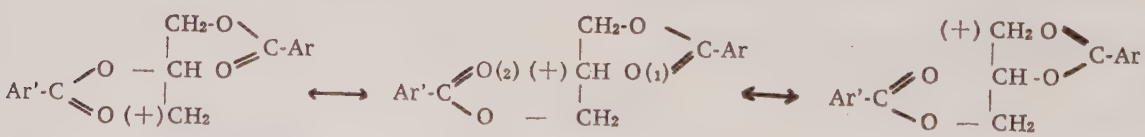
3



5



Or ces trois carbocations ne sont, en définitive, que les formes mésomères limites d'un même carbocation.



A B C

où Ar = phényle
Ar' = dinitro-3,5 phényle

En raison de la proximité spatiale des oxygène $O_{(1)}$ et $O_{(2)}$ par rapport au carbone médian $C_{(2)}$, celui-ci est probablement moins positif que les carbones 1 et 3.

De plus, il paraît très probable, d'après les résultats expérimentaux, que la nature des groupements Ar et Ar' influe notablement sur la facilité de liaison entre le carbone $C_{(2)}$ et l'un des oxygènes O $_{(1)}$ ou $O_{(2)}$:

— Si Ar est plus électroattractif que Ar', la liaison entre $C_{(2)}$ et O $_{(1)}$ a peu tendance à s'établir et la forme A a un « poids » plus élevé.

— Si Ar est moins électroattractif que Ar', la liaison entre $C_{(2)}$ et $O_{(1)}$ s'établit plus facilement et la forme C est favorisée.

Par fixation sur ce carbocation des anions Ar'COO— provenant de la dissociation des sels d'argent, on obtient :

— soit des triesters dissymétriques, sans transposition par la forme A ;

— soit des triesters symétriques, avec transposition par la forme C.

Ainsi se trouve expliquée la formation simultanée des triesters isomères dans la réaction étudiée.

Résumé.

L'action des complexes iodoargentobenzoïques sur les composés éthyléniques, étudiée par PREVOST et ses collaborateurs conduit à des diesters carboxyliques avec élimination d'iodure d'argent.

Dans le cas particulier où le dérivé éthylénique est le benzoate d'allyle, le composé obtenu n'est pas le triester attendu. Il semble que le groupement benzoyloxy du benzoate d'allyle subisse une transposition ; on isole en effet dans cette série le triester symétrique du propanetriol. La structure symétrique a été prouvée par comparaison des points de fusion des triesters obtenus par cette méthode avec ceux des triesters isomères, symétrique et dissymétrique obtenus par d'autres voies mais de structures non ambiguës.

Nous avons ensuite montré qu'en fait cette transposition n'était que partielle : il se forme toujours, en même temps, le triester symétrique et le triester dissymétrique. Nous les avons mis en évidence par chromatographie sur couche mince.

La transposition ne semble être influencée que par la nature des groupements aroylés de l'ester allylique et du sel d'argent du complexe. Si le groupement arylé du sel d'argent est plus électroattractif que le groupement arylé de l'ester allylique, la transposition est favorisée.

La détermination des structures des produits intermédiaires de la réaction faite par étude en R.M.N. montre que l'on obtient tantôt des esters α iodés tantôt des esters β iodés. Dans la série du benzoate d'allyle, la transposition a lieu probablement au cours du premier stade de la réaction.

L'hypothèse de l'existence d'un carbocation intermédiaire semble expliquer d'une façon satisfaisante la formation simultanée des deux triesters symétrique et dissymétrique au cours de la même réaction, comme nous l'avons constaté expérimentalement.

Summary.

The action of the iodoargentobenzoïc complexes upon the ethylenic compounds, studied by PREVOST and his associates leads to carboxylic diesters with elimination of silver iodide.

In the particular case when the éthylenic derivative is the allylbenzoat, the coumpund you obtain is not the expected triester. It seems that the benzoyloxy group of the allylbenzoat undergoes a rearrangement ; in fact, we isolate le propenyl-alcohol symetrical triester within this series. The symetrical structure has been prouved by comparaison between the melting points of the triesters, so obtained by this method, and these of the isomeric triesters, symetrical and dissymetrical obtained by other process but of known structures.

We have then showed that in fact this rearrangement was but partial ; it always forms at the same time, the symetrical triester and the dissyemtrical triester. We have also prouved their existence by thin layer chromatography. The rearrangement seems to be influenced only by the nature of the aroylic groups of the allylic ester and of silver salt of the complex.

If the arylic group of the silver salt is more electroattractive than the arylic group of the allylic ester, the transposition is favoured.

The determination of the structures of the intermediary products of the reaction, made by a study in R.M.N. shows that we obtain either α iodinated esters, or β iodinated esters.

In the series of experiments with the allylic benzoat, the rearrangement probably occurs at the first stage of the reaction.

The hypothese of the existence of an intermediary carbocation, seems to give quite satisfaction, the simultaneous formation of both symetrical and dissymetrical triesters, during the same reaction as the experiment showed.

BIBLIOGRAPHIE

(1) PREVOST C. — C.R. Acad. Sci., 1933, **196**, 1129.

(2) PREVOST C. et WIEMANN J. — C.R. Acad. Sci., 1933, **197**, 1661.

(3) PREVOST C. et LUTZ R. — C.R. Acad. Sci., 1934, **198**, 2264.

(4) PREVOST C. — C.R. Acad. Sci., 1935, **200**, 942.

(5) PREVOST C. — C.R. Acad. Sci., 1937, **204**, 700.

(6) PREVOST C. ET WIEMANN J. — C.R. Acad. Sci., 1937, **204**, 989.

(7) PREVOST C. — X^{e} Congrès Inter. Chim., 1939, **3**, 318.

(8) MOSKOVITZ A. — Thèse de doctorat de l'Université de Besançon, 1937.

(9) JUNG R. — Thèse de doctorat de l'Université de Besançon, 1956.

(10) FISCHER E. — Ber. 1920, **53**, 1592.

(11) TISSERAND M. — C.R. Acad. Sci., 1966, **263**, 1550.

(12) IRWINE J.C., MAC DONALD J.L. et SOUTAR C.W. — J. Chem. Soc., 1915, **107**, 337.

(13) HILL H.S., WHELEN M.S. et HIBBERT H. — J. amer. Chem. Soc., 1928, **50**, 2235.

(14) VERKADE P.E. et VAN ROON J.D. — Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 1942, **61**, 834.

(15) BERGMANN M. et CARTER N.M. — Z. physiol. Chem., 1930, **191**, 211.

(16) HOEFNAGEL M.A., VAN VEEN A. et VERKADE P.E. — Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 1962, **81**, 461.

(17) TISSERAND M. — C.R. Acad. Sci., 1967, **264**, 531.

(18) TISSERAND M. — C.R. Acad. Sci., 1967, **265**, 392.

(19) PREVOST C. et WIEMANN J. — C.R. Acad. Sci., 1937, **204**, 989.